

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

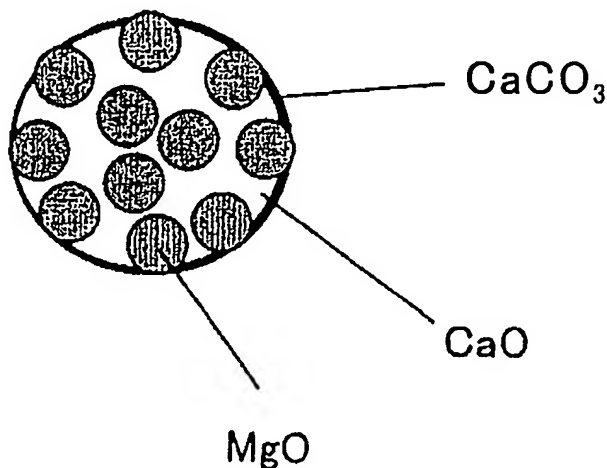
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018125 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B22D 11/10, 41/52, 41/54, C04B 35/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010473
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 19 日 (19.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-239941 2002 年 8 月 20 日 (20.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 黒崎播磨株式会社 (KOSAKIHARIMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒806-8586 福岡県 北九州市 八幡西区 東浜町 1 番 1 号 Fukuoka (JP). エルダブリュピーリフラクトリーズカンパニー (LWB REFRACTORIES COMPANY) [US/US]; 17405-1189 ペンシルバニア州 ヨークピー・オーボックス 1189 イースト・マーケット・ストリート 232 PA (US).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 緒方 浩二 (OGATA, Koji) [JP/JP]; 〒806-8586 福岡県 北九州市 八幡西区 東浜町 1 番 1 号 黒崎播磨株式会社 技術研究所内 Fukuoka (JP). フーバー ドナルド ブルース (HOOVER, Donald Bruce) [US/US]; 17403 ペンシルバニア州 ヨーク ヒルロック・レーン 1710 PA (US).
- (74) 代理人: 小堀 益, 外 (KOHORI, Susumu et al.); 〒812-0011 福岡県 福岡市 博多区 博多駅前一丁目 1-1 博多新三井ビル Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING IMMERSION NOZZLE LESS SUSCEPTIBLE TO DEPOSITION OF ALUMINA FOR USE IN CONTINUOUS CASTING

(54) 発明の名称: 難アルミナ付着連続铸造用浸漬ノズルの製造方法



(57) Abstract: A method for manufacturing an immersion nozzle having a zirconia-graphite based refractory provided in the powder line portion thereof, wherein, further, at least in the portion inside the hole of the nozzle, the body of the nozzle is integrally formed with a compound comprising 10 mass % or more of a clinker which has the surface of particles containing CaO as a mineral phase and having been subjected to a hydration preventing treatment such as the formation of CaCO₃ by a heat treatment in a CO₂ atmosphere. The method allows the inhibition of the reaction with the moisture released from a resin being added as a binder and thus the suppression of expansion of the volume of the body, which results in the prevention of occurrence of cracks in the resultant formed product during firing.

(57) 要約: 浸漬ノズルで、パウダーライン部のジルコニア・黒鉛質配合物と、少なくとも内孔体部分

を鉱物相としての CaO を含む粒子表面に CO₂ 雰囲気中の加熱処理による CaCO₃ 等の水和防止処理を施したクリンカーを 10 質量% 以上含有する配合物を一体成形する。これによって、バインダーとして添加するレジンから

明細書

難アルミナ付着連続鑄造用浸漬ノズルの製造方法

5 技術分野

本発明は、難アルミナ付着連続铸造用浸漬ノズル、すなわち、溶鋼流の通路である内孔の壁面にＣａＯを含有する材料を用いてアルミナが付着し難いようにした連続铸造用浸漬ノズルの製造方法に関する。

10 背景技術

近年、長時間の鋼の連続鋳造において、鋼材品質の厳格化に伴い、浸漬ノズルの内孔壁面へのアルミナ等の非金属介在物の付着は、生産に支障をきたす。そのため、連続鋳造用浸漬ノズル（以下浸漬ノズルあるいはノズルとも言う）の内孔壁面へのアルミナ等の非金属介在物の付着を減少させることに多くの努力が払われている。

このアルミナ付着の防止手段の一つとして、ノズルの内面からアルゴンガスを溶鋼中に吹き込んで物理的にアルミナの付着を防止する手法が知られている。しかし、この手法においては、アルゴンガスの吹き込み量が多すぎると気泡が鑄片内に取り込まれてピンホールとなるため、ガスの吹き込み量には制約があり、必ずしも十分な対策とはなり得ない。

また、れんが自身にアルミナ付着防止機能を持たせる手法もあり、例えば、特開昭57-71860号公報には、黒鉛と焼結カルシア、電融カルシア、またはCaO成分を含む他の窯業用原料を組み合わせた耐火物を使用した鑄造用ノズルが開示されている。これは、ノズル内孔壁面に付着したアルミナとれんが中のCaOを反応させて低融物を生成させてアルミナの堆積を防止するものである。

このようなCaO含有耐火物はアルミナ付着防止に或る程度の効果を示し、その中でも、とくに、カルシアクリンカー、ドロマイトクリンカーを含めたカルシマ・マгнеシマクリンカーおよび鉍物相としてのCaOを含有

するクリンカーを使用した耐火物の効果は優れたものである。

このことから浸漬ノズルを内孔部分あるいは本体部を含めて、鉍物相としてのCaOを含有するクリンカーを使用した配合物を配置し、パウダーライン部にはジルコニア・黒鉛質の配合物を配置して一体成形し、この成形体を還元雰囲気中で焼成して製造されるようになった。

ところが、この製造過程において焼成中に材質境界に亀裂が発生するという問題がある。その原因は、バインダーとして、また、れんがのカーボン結合のために数%から10数%程度添加したフェノールレジンが昇温中に分解して水分を放出し、この水分がクリンカー中に鉍物相として含まれるCaOと消化反応を起こして体積膨張を生じ、この昇温中の膨張挙動が不一致のためであると考えられている。

この対策として、特表2000-514394号公報には、パウダーライン部におけるジルコニア・黒鉛質の配合物にCaO含有粉末を添加することで、各部位における膨張挙動を同じにして亀裂の発生を解消しようとする提案が開示されている。しかしながら、ジルコニア・黒鉛質の配合にCaO含有粉末を添加すると耐食性が低下し、適用部位であるパウダーライン部の耐用性が低下するという問題がある。

発明の開示

本発明は、パウダーライン部にジルコニア・黒鉛質配合物を配置するとともに、アルミナの付着防止のために、少なくとも内孔体部分に鉍物相としてのCaOを含有するクリンカーを使用した配合物を配置して一体成形し、その成形体を還元雰囲気中で焼成する浸漬ノズルの製造法において、その焼成中に発生する亀裂を防止することをその解決課題とする。

上記課題を解決するため、本発明は、前述の製造過程における亀裂発生要因の一つである焼成時の体積膨張は、鉍物相としてのCaOを含むクリンカーに水和防止処理を施すことによって、レジンから放出される水分とCaOとの消化反応を抑制することによって焼成亀裂の発生を防止でき

すなわち、本発明は、パウダーライン部にジルコニア・黒鉛質耐火物を適用した連続鑄造用の浸漬ノズルにおいて、少なくとも内孔体部分に鉍物相としての CaO を含む粒子表面に水和防止処理を施したクリンカーを10質量%以上含有する配合物と本体を一体成形することを特徴とする。

5 鉍物相としての CaO を含むクリンカーの水和防止処理の具体的な方法としては、クリンカーの表面に露出している CaO を水と反応しない安定した化合物とする方法とクリンカー全体を水分が透過しにくい被膜でコーティングする方法がある。

10 前者の方法としては、例えば、 CaO を CaCO_3 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ などの安定な化合物にする手法がある。たとえば、 CaO を CaCO_3 とするには、未処理のクリンカーを CO_2 雰囲気中で $300 \sim 850^\circ\text{C}$ 程度で熱処理する方法がある。

15 また、後者のクリンカー全体を被膜でコーティングする方法としては、例えば、シリコーン樹脂などの耐熱樹脂、ピッチ、硫酸マグネシウムなどの水分が透過しにくい被膜によるコーティングがある。

これらの水和防止処理の中で、クリンカーの表面に露出している CaO を CaCO_3 とした処理が、処理コスト、水和防止能力、焼成後の耐火物の品質への影響から優れており好適である。

20 この水和防止処理は、耐火物の配合物に含まれるクリンカーの全てに施すのが好ましいが、一部においてでも、その処理の程度に応じて効果は発揮される。

25 本発明に適用される鉍物相としての CaO を含むカルシアクリンカー、ドロマイトクリンカーを含めたカルシア・マグネシアクリンカーを含有する耐火物の配合物としては、クリンカーにバインダーのみを配合したものでも良い。他の骨材としては、 CaO を含むクリンカーで鉍物相としての CaO が存在しない CaZrO_3 クリンカーや、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ クリンカーおよびその他 CaO 系化合物が主体の材料や、酸化物、炭化物、炭素等を任意に加えたものでも良い。

のCaOを含むクリンカーの量は、10質量%以上、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上が好適である。さらに、本体部分は、一般に使用される材質を用いることで対応できる。

5 図面の簡単な説明

図1は、本発明に適用する水和防止処理を施したドロマイトクリンカーの断面を模式的に示した図である。

発明を実施するための最良の形態

10 以下に、本発明の実施の形態を実施例によって説明する。

パウダーライン部にジルコニア・黒鉛材質を配置し、各配合例に従って成形圧1000Kg/cm²の下でCIP成形し、焼成温度1000℃で還元焼成を行い、焼成後の亀裂の発生状況を観察した。

15 表1は、鉱物相としてのCaOを含むクリンカーを含有する配合物の組成と、クリンカーの表面に露出しているCaOをCaCO₃とするためのCO₂雰囲気中での熱処理の有無と、焼成後の亀裂の有無を調べた結果を示す。

表 1

	比較例			本発明			比較例			本発明		
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	4	5	6
配	25	35	35	25	35	35	10	—	—	10	—	—
合	20	15	15	20	15	15	—	—	—	—	—	—
割	35	30	30	35	30	30	35	40	40	35	40	40
合	20	20	—	20	20	—	35	35	—	35	35	—
質	—	—	20	—	—	20	—	—	35	—	—	35
量	—	—	—	—	—	—	20	25	25	20	25	25
%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
クリンカーへのCO ₂ 処理有無 * 1	なし	なし	なし	あり	あり	あり	なし	なし	なし	あり	あり	あり
焼成後の亀裂の有無	あり	あり	あり	なし	なし	なし	あり	あり	あり	なし	なし	なし

* 1 比較例及び本発明の各 1～3 はドロマイトクリンカーへのCO₂処理の有無、
比較例及び本発明各 4～6 はカルシアクリンカー、ドロマイトクリンカーへのCO₂処理の有無。

本発明 1 ～ 3 として示す実施例のドロマイトクリンカーは全て CO_2 雰囲気中で熱処理を行い水和防止処理を施したクリンカーである。比較例 1 ～ 3 に示すドロマイトクリンカーは、表面の水和防止処理を施していない一般的なクリンカーである。材質としては、パウダーライン部以外の部分が
5 鉍物相としての CaO を含むクリンカーで、表に示す原料に適量のフェノールレジンを追加して均一に混練した配合物からなるものである。なお、ジルコニア・黒鉛材質は、ジルコニアを 90 質量%、黒鉛を 10 質量%に適量のフェノールレジンを追加して均一に混練した配合物からなり、表 1 全てのノズルに共通である。

10 図 1 は、表 1 に示す本発明に示す水和防止処理を施したドロマイトクリンカーの断面を模式的に示す図であり、 CaO を含むクリンカーの表面に露出している CaO を CaCO_3 とする処理方法によって被覆された状態を示す。

表 1 の本発明 1 ～ 3 の例は、水和防止処理を施したクリンカーを使用することによって焼成時の亀裂を防止することができたのに対し、比較例 1
15 ～ 3 は、全て、ジルコニア・黒鉛材質との境界で横亀裂が発生した。

同じく表 1 の本発明 4 ～ 6 に、カルシアクリンカーおよびドロマイトクリンカーは全て CO_2 雰囲気中で熱処理を行い水和防止処理を施したクリンカーとした例を示す。比較例 4 ～ 6 に示すカルシアクリンカーおよびドロ
20 マイトクリンカーは表面の水和防止処理を施していない一般的なクリンカーの例である。この本発明 4 ～ 6 と比較例 4 ～ 6 の例は、本体部はマグネシア 70%、黒鉛 30% に適量のフェノールレジンを追加して均一に混練したマグネシア・黒鉛材質の配合物を用い、内孔部のみに鉍物相として CaO を含むクリンカーを含有する配合物を配置したものである。

25 表 1 に示す本発明 4 ～ 6 と比較例 4 ～ 6 の結果を比較して明らかとなり、本発明のように水和防止処理を施したクリンカーを使用することによって焼成時の亀裂を防止することができた。比較例は全てジルコニア・黒鉛材質とマグネシア・カーボン材質の境界の延長線上に横亀裂が発生し、

以上のとおり、本発明によって、優れたアルミナ付着防止機能を有する連続鋳造用浸漬ノズルの焼成時における亀裂の発生を防止することができ、製造歩留まりを向上できるとともに、得られた浸漬ノズルは連続鋳造の操業能率向上、鋼の品質向上に寄与する。

5

産業上の利用可能性

本発明は、溶鋼流の通路である内孔の壁面にCaOを含有する材料を用いてアルミナが付着し難いようにした連続鋳造用浸漬ノズルの製造に適用可能である。

10

請 求 の 範 囲

1. パウダーライン部にジルコニア・黒鉛質耐火物を施した連続铸造用浸漬ノズルの製造方法であって、

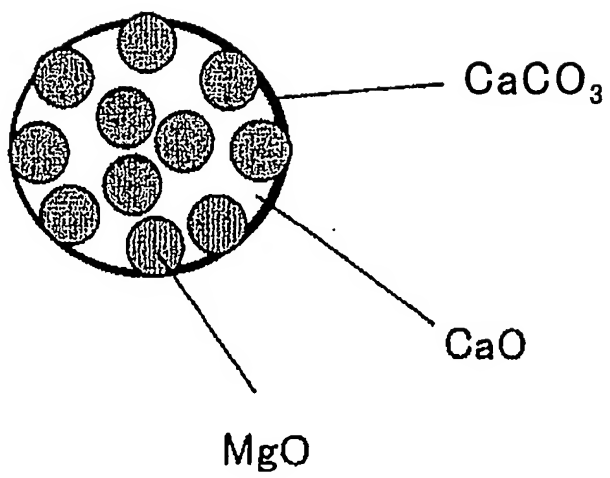
5 少なくとも内孔体部分を、鉍物相としてのCaOを含む粒子表面に水和防止処理を施したクリンカーを10質量%以上含有する配合物を一体成形する難アルミナ付着連続铸造用浸漬ノズルの製造方法。

2. 水和防止処理が、CaOを含むクリンカーの表面に露出しているCaOをCaCO₃とする処理法である請求の範囲第1項に記載の難アルミナ付

10 着連続铸造用浸漬ノズルの製造方法。

1 / 1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP03/10473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22D11/10, B22D41/52, B22D41/54, C04B35/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22D11/10, B22D41/52, B22D41/54, C04B35/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-40015 A (Shinagawa Refractories Co., Ltd.), 10 February, 1995 (10.02.95), Fig. 1(a); Par. Nos. [0011] to [0026] (Family: none)	1, 2
Y	JP 61-256961 A (Shin Nihon Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 November, 1986 (14.11.86), Page 2, upper left column, line 14 to upper right column, line 3; page 3, upper left column, line 12 to page 8, upper left column, line 13 (Family: none)	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2003 (08.12.03)Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

T/JP03/10473

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-28462 A (Harima Ceramic Co., Ltd.), 31 January, 1992 (31.01.92), Fig. 2; page 7, upper right column, line 19 to lower left column, line 9; page 6, upper left column to upper right column (Family: none)	1,2
A	JP 6-247767 A (Shinagawa Refractories Co., Ltd.), 06 September, 1994 (06.09.94), Par. Nos. [0004] to [0005] (Family: none)	1,2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22D11/10, B22D41/52, B22D41/54, C04B35/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22D11/10, B22D41/52, B22D41/54, C04B35/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-40015 A(品川白煉瓦株式会社), 1995. 02. 10, 第1(a)図及び0011-0026欄(ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 61-256961 A(新日本化学工業株式会社), 1986. 11. 14, 第2頁左上欄第14行-同頁右上欄第3行及び 第3頁左上欄第12行-第8頁左上欄第13行(ファミリーなし)	1, 2
A	JP 4-28462 A(ハリマセラミック株式会社), 1992. 01. 31, 第2図及び第7頁右上欄第19行-同頁左下欄第9行及び 第6頁左上欄-同頁右上欄(ファミリーなし)	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 登

4E

8727

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-247767 A(品川白煉瓦株式会社), 1994. 09. 06, 第0004-0005欄(ファミリーなし)	1, 2